Ueber optisch aktive Ester des Camphoyl-carbinols und des Camphoyl-äthyl-alkohols

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Jacques Perret

aus la Sagne (Kt. Neuenburg) und Basel

Ueber optisch aktive Ester des Camphoyl-carbinols und des Camphoyl-äthyl-alkohols

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Jacques Perret

aus la Sagne (Kt. Neuenburg) und Basel

Seinen lieben Eltern gewidmet

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 12. März 1925.

Prof. Dr. Aug. Hagenbach.
Dekan.

Herrn Jacques Perret wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 12. März 1925 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 12. März 1925 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden :

1. In der chemischen Anstalt der Universität Basel ;
2. In der Universitätsbibliothek Basel ;
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen IX Fasciculus Primus.

Über optisch aktive Ester des Camphoyl-carbinols und des Camphol-äthyl-alkoholes

von **H. Rupe** und **J. Perret.**

(19. XII. 25.)

Campholacyl-bromid.

Der Körper ist schon von *Fehlmann*[1]) dargestellt worden durch Bromieren des Camphol-methyl-ketons in Eisessiglösung. Durch eine Verbesserung des Verfahrens gelang es uns jetzt, das Bromid in fester Form zu erhalten: Wir fraktionierten das rohe Bromid im Vakuum mit Kolonne sorgfältig zweimal und wuschen im Scheidetrichter im Äther mit verdünnter Sodalösung, wobei sich die dunkle ätherische Lösung sofort entfärbte. Hierauf wurde mit Wasser gut gewaschen, getrocknet, der Äther bis zu etwa 150 cm³ vorsichtig abdestilliert und der Rest in einer Saugflasche mit Kapillare im Vakuum abgetrieben. Aus dem zurückbleibenden, hellgelben Öl krystallisiert das Bromid nach längerer Zeit in farblosen, 2—3 cm grossen quadratischen Tafeln vom Smp. 35°.

Polarisation (in Benzol).

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 1 dm . . .	α_λ	4,50	5,77	6,91	9,31
p = 10%					
d_4^{20} = 0,9055 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	49,74	63,77	76,36	102,80

Camphoyl-carbinol.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3 + H_2O = C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2OH + CH_3COOH$

Zur Polarisation wurde ein Präparat verwendet, welches aus dem Acetat durch Kochen mit 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure

[1]) *Rupe* und *Fehlmann*, siehe die vorhergehende Mitteilung, S. 87.

gewonnen worden war. Das im Vakuum fraktionierte, über den Benzoylester gereinigte und wieder verseifte Carbinol ist ein farbloses, schwach terpenartig riechendes Öl vom Sdp. 11 mm 123°.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm . .	α_λ	34,50	43,59	51,55	67,18
d_4^{20} = 1,0002 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	68,98	87,16	103,07	134,33

Acetat des Camphoyl-carbinols.

Dieser Ester ist von *Fehlmann*[1]) durch Einwirkung von Kaliumacetat auf das Campholacyl-bromid erhalten worden. Wir haben es jetzt nach der Pyridinmethode dargestellt, aus einem ganz reinen Carbinol, das durch Verseifung des Benzoësäureesters gewonnen worden war. Farbloses Öl, Sdp. 142°, 10 mm.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm . .	α_λ	25,92	32,45	38,12	48,91
d_4^{20} = 1,0256 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	50,55	63,28	74,34	95,37

Benzoylester des Camphoyl-carbinols.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_5$

Er entsteht quantitativ beim Benzoylieren des reinen Carbinols in Pyridin. Smp. 82°.

Polarisation (Benzollösung).

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 1 dm . . . p = 10 %	α_λ	2,76	3,43	3,95	4,84
d_4^{20} = 0,8948 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	30,87	38,33	44,12	54,11

Propionsäure-ester des Camphoyl-carbinols.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Wurde nach der Pyridinmethode dargestellt. Farbloses, fast geruchloses, leicht bewegliches Öl. Sdp. 11 mm, 157°.

0,1292 gr Subst. gaben 0,3316 gr CO_2 und 0,1167 gr H_2O
0,1552 gr Subst. gaben 0,3975 gr CO_2 und 0,1391 gr H_2O
0,1925 gr Subst. gaben 0,4946 gr CO_2 und 0,1719 gr H_2O
$C_{14}H_{24}O_3$ Ber. C 69,95 H 10,07%
Gef. „ 70,00; 69,87; 70,09 „ 10,11; 10,03; 9,99%

[1]) A. a. O. S. 87.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	a_λ	25,24	31,62	37,15	47,53
d_4^{20} = 1,0155 . .	$[a]_\lambda^{20}$	49,71	62,28	73,16	93,60

n. Buttersäure-ester des Camphoyl-carbinols.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Dargestellt nach der Pyridinmethode. Farbloses, schwach aromatisch riechendes Öl. Sdp. 11 mm, 167,5°.

0,1160 gr Subst. gaben 0,3008 gr CO_2 und 0,1075 gr H_2O
0,1322 gr Subst. gaben 0,3433 gr CO_2 und 0,1220 gr H_2O
$C_{15}H_{26}O_3$ Ber. C 70,82 H 10,31%
Gef. „ 70,72; 70,84 „ 10,37; 10,33%

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm . .	a_λ	23,29	29,22	34,27	43,76
d_4^{20} = 1,0021 . .	$[a]_\lambda^{20}$	46,48	58,32	68,40	87,34

Phenylessigester.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Zur vollkommenen Reinigung im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen destilliert, Sdp. 122—124°; Sdp. 11 mm, 226°.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	a_λ	21,25	26,62	31,27	39,81
d_4^{20} = 1,0668 . .	$[a]_\lambda^{20}$	39,84	49,90	58,63	74,63

Hydrozimtester.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Um den Körper vollkommen rein zu erhalten, wurde er im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen destilliert, Sdp. 136—138°.

0,1105 gr Subst. gaben 0,3075 gr CO_2 und 0,0881 gr H_2O
0,1378 gr Subst. gaben 0,3831 gr CO_2 und 0,1095 gr H_2O
$C_{20}H_{38}O_3$ Ber. C 75,90 H 8,92%
Gef. „ 75,92; 75,84 „ 8,92; 8,89%

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	a_λ	19,13	23,92	28,00	35,54
d_4^{20} = 1,0566 . . (Benzollösung)	$[a]_\lambda^{20}$	36,20	45,27	52,99	67,27
Rohr = 1 dm . . p = 10%	$a\lambda$	3,12	3,92	4,56	5,87
d_4^{20} = 0,8935 . .	$[a]_\lambda^{20}$	34,96	43,92	51,08	65,70

Reduktion des Camphoyl-carbinols.

Fehlmann[1]) reduzierte, um zum Glykol zu gelangen, das Camphoyl-carbinol selbst, er erhielt aber als Produkt einer sehr eigentümlichen Reaktion in der Hauptsache Camphol-methyl-keton und nur in sehr geringer Menge das gesuchte Glykol. Wir versuchten jetzt mit mehr Erfolg, das Acetat zu reduzieren, unter Verwendung von Natriumamalgam. 10 gr Acetylester werden in 100 cm³ 70-proz. Alkohol gelöst und in der Kälte mit 150 gr 2-proz. Natriumamalgam unter fortwährendem Rühren mit gutem Rührwerk behandelt. Das Amalgam wird nur in kleinen Portionen zugegeben. Anfangs reagiert es sehr gut, mit der Zeit aber immer schlechter, so dass man auf Verdünnung mit wässrigem Alkohol angewiesen ist; erst nach 3 Tagen ist alles Amalgam verbraucht. Man trennt vom Quecksilber, spült mit Wasser und Äther nach, verdünnt mit Wasser und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Die alkalische, vom Äther getrennte, wässrige Lösung wird angesäuert, wobei sich ein halbfestes, weisses Produkt ausscheidet, das für sich in Äther aufgenommen wird. Beide ätherische Lösungen wurden gut gewaschen und getrocknet, der Äther verdampft und die Rückstände im Vakuum destilliert.

Der alkalische Auszug ging unter 9 mm Druck von 85—95° ohne Rückstand über und ergab 4 gr eines wasserhellen, nach Keton riechenden Öles, Camphol-methyl-keton. Sein Semicarbazon schmolz bei 228°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Keton-semicarbazon zeigte keine Depression. 4 gr Keton entsprechen 5,4 gr Acetylester = 54% des angewandten Esters.

Der saure Auszug, das Glykol, destillierte unter 9 mm Druck von 137—150° als weisse, feste Substanz (3,5 gr). Die Hauptmenge ging bei 146° über, geringer braunschwarzer Rückstand. Bei nochmaligem Destillieren sott der Körper genau bei 146° unter 9 mm. 3,5 gr Glykol entsprechen 4,2 gr Acetylester = 42% des angewandten Esters.

Bei einem zweiten Versuche wurde durch Zutropfen von verdünnter Essigsäure die Reaktion während des Arbeitens mit Natriumamalgam neutral oder nur schwach sauer gehalten. Es wurden 9,3 gr eines wasserhellen Öles erhalten, das unter 9 mm Druck von 138—145° überging, (Hauptmenge bei 141°). Es war der unveränderte Acetylester. Beim Verseifen mit 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure wurde das reine Carbinol erhalten, das durch Überführen in den bei 82° schmelzenden Benzoesäure-ester identifiziert wurde.

Bei einem dritten Versuche wurden 10 gr Acetylderivat, gelöst in 75 cm³ Alkohol, nach Zufügen von 25 cm³ Wasser, mit 150 gr Natriumamalgam in kleinen Portionen unter Umrühren und gleichzeitigem Einleiten eines Kohlendioxydstromes versetzt. Beim Aufarbeiten erhielten wir 1,6 gr Keton und 7,5 gr eines klaren Öles, das

[1]) A. a. O. S. 91.

unter 9 mm bei 135—155° überging. Beim nochmaligen Fraktionieren destillierte es von 139—148°. Analyse und Verseifung zeigten, dass ein Gemisch vorlag, bestehend aus dem Monoacetat des Glykols und dem Acetat des Carbinols.

$C_{13}H_{24}O_3$ (Monoacetat des Glykols)	Ber. C 68,37	H 10,60%
$C_{13}H_{22}O_3$ (Acetat des Carbinols)	Ber. „ 69,03	„ 9,73%
$C_{11}H_{22}O_2$ (Glykol)	Ber. „ 70,91	„ 11,91%
	Gef. „ 69,59; 69,68	„ 10,38; 10,42%

Nach der Verseifung mit methylalkoholischer Salzsäure gingen bei der Destillation unter 9 mm Druck von 119—125° 4 gr Öl, Camphoylcarbinol, und von 143—147° 2 gr festes Glykol über. Dass die erste Fraktion wirklich Camphoyl-carbinol war, wurde durch seinen Benzoylester bewiesen, während die zweite den Smp. des Glykols, 108°, zeigte.

Reduktion mit Aluminiumamalgam. 10 gr frischbereitetes Aluminiumamalgam werden mit einer Lösung von 120 cm³ Äther, 30 cm³ Methylalkohol und 10 gr Acetylester übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt. Von Stunde zu Stunde gibt man 5—10 Tropfen Wasser zu, wodurch immer wieder lebhafte Reduktion eintritt. Nach 36 Stunden ist fast alles Amalgam aufgelöst. Es wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und der Rückstand im *Soxhlet*-Apparat 24 Stunden lang ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden gewaschen, getrocknet, der Äther wird verdampft und bei 9 mm Druck destilliert. Bei 140—144° gingen 8,2 gr helles Öl über, das, wie die Untersuchung zeigte, aus unangegriffenem Carbinol-acetat bestand.

Reduktion mit Natrium und Alkohol. In einem Dreihalskolben von 500 cm³ Inhalt, welcher mit gutwirkendem Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührwerk versehen ist, gibt man 10 gr in feine Scheiben zerschnittenes Natrium und lässt unter kräftigem Rühren eine Lösung von 15 gr Acetylester in 100 cm³ abs. Alkohol in raschem Tempo zufliessen. Die Reduktion ist schon nach 15 Minuten beendet. Wenn das Natrium verschwunden ist, gibt man nach dem Erkalten unter fortwährendem Rühren 70 cm³ Wasser zu und destilliert mit Wasserdampf. Zuerst geht 80-proz. Alkohol über; sobald sich das Destillat mit Wasser trübt, wechselt man die Vorlage. Das Destillat riecht stark nach Camphol-methyl-keton, es wird in Äther aufgenommen und getrocknet. Aus der im Kolben zurückbleibenden, alkalischen Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Salzsäure das alkalilösliche Glykol ausgefällt, dieses in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert lieferte 1,2 gr. Aus der ätherischen Lösung der mit Wasserdampf flüchtigen Produkte wird der Äther abdestilliert und der Rückstand unter 9 mm Druck fraktioniert. Bei 90—98° gingen 5,5 gr farbloses Öl (I) und von 135—146° 7 gr (II) eines schwach nach Keton riechenden Öles über. Fraktion I siedet nach nochmaliger Destillation bei 88—90° (9 mm) und gibt das bekannte Semicarbazon vom Smp. 228°, ist also Camphol-methyl-keton.

Fraktion II wird durch methylalkoholische Salzsäure sehr leicht verseift, siedet dann bei 121—122° (9 mm) und gibt den schon oft erwähnten Benzoylester des Camphoyl-carbinols.

Camphol-glykol.

$C_9H_{17} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$

Das durch Reduktion des Camphoyl-carbinols oder seines Acetylesters im besten Falle in einer Ausbeute von 42% erhaltene Camphol-glykol ist ein fester, weisser Körper vom Smp. 108°. Es riecht schwach terpenartig, ist in allen organischen Lösungsmitteln spielend löslich und krystallisiert aus verdünntem Alkohol beim langsamen Verdunsten in langen, undurchsichtigen, geschmacklosen Nadeln. Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert es meist körnig. Campholglykol ist in 10-proz. Alkalilauge beim Schütteln in der Kälte langsam löslich, in der Wärme ziemlich rasch. Säuren fällen es wieder aus. Es ist für sich und in saurer Lösung mit Wasserdampf flüchtig, in alkalischer Lösung dagegen nicht.

0,1763 gr Subst. gaben 0,4579 gr CO_2 und 0,1880 gr H_2O
0,1426 gr Subst. gaben 0,3711 gr CO_2 und 0,1523 gr H_2O
0,1147 gr Subst. gaben 0,2980 gr CO_2 und 0,1217 gr H_2O
0,1555 gr Subst. gaben 0,4044 gr CO_2 und 0,1654 gr H_2O

$C_{11}H_{22}O_2$ Ber. C 70,91 H 11,91%
Gef. „ 70,85; 71,00; 70,88; 70,95 „ 11,93; 11,95; 11,87; 11,90%

Polarisation (Benzollösung).

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 1 dm . . p = 10%	α_λ	3,45	4,22	4,91	6,24
d_4^{20} = 0,8863 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	38,91	47,60	55,45	70,45

Diacetat des Camphol-glykols.

$C_9H_{17} \cdot CH(OOC \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3$

Das Diacetat entsteht bei längerem Kochen des Glykols in Essigsäure-anhydrid. Zusatz von etwas Zinkchlorid beschleunigt die Reaktion, färbt aber das Produkt dunkel. Nach dem Erkalten wird mit wenig Wasser vermischt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade das überschüssige Essigsäure-anhydrid zerstört, dann mit Wasser gefällt, in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der dunkle Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bis zu 204° unter 9 mm Druck gehen 2 Tropfen gelbes Öl über, von 204—208° (9 mm) destilliert die Hauptmenge, ein gelbes, dickflüssiges Öl. Bei nochmaliger Destillation siedet es bei 205—207° (9 mm).

0,1322 gr Subst. gaben 0,3238 gr CO_2 und 0,1158 gr H_2O
0,1657 gr Subst. gaben 0,4056 gr CO_2 und 0,1454 gr H_2O

$C_{15}H_{26}O_4$ Ber. C 66,63 H 9,69%
Gef. „ 66,82; 66,78 „ 9,80; 9,82%

Das Diacetat ist ein angenehm terpenartig riechender Körper von orangegelber Farbe. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und erstarrt im Eis-Kochsalz-Kältegemisch auch nach längerer Zeit nicht. Kocht man das Diacetat mit der zehnfachen Menge methylalkoholischem Kali während einer halben Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so wird es glatt zum Glykol verseift, welches nach dem Abdestillieren des Methylalkohols, Verdünnen und Ansäuern der erkalteten Lösung ausfällt.

Monobenzoat des Camphol-glykols.

$C_9H_{17} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_5$

In der Absicht, das Dibenzoat des Camphol-glykols darzustellen, wurden 7,4 gr Glykol in 10 gr Pyridin mit 11,2 gr Benzoylchlorid benzoyliert, nach beendeter Reaktion zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es schied sich jedoch nicht, wie erwartet, das feste Dibenzoat, sondern ein Öl ab, das in Äther aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers gelang es nicht, den Rückstand zum Erstarren zu bringen. Bei der Vakuumdestillation gingen bei 130—150° geringe Mengen Benzoësäure über, alsdann stieg die Temperatur rasch bis 190°. Bei 198—199° unter 12 mm Druck ging konstant siedend ein farbloser, flüssiger Körper über, der zur Entfernung eventuell noch vorhandener Benzoësäure in Äther aufgenommen und mehrere Male mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und gut gewaschen und getrocknet wurde. Er siedet unter 12 mm Druck bei 198—199° und spaltet bei 130—140° ganz geringe Mengen Benzoësäure ab. Zur Entfernung derselben wurde nochmals wiederholt mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, der Äther verdampft und zuletzt evakuiert. Die Analysen des so gereinigten Produktes stimmten genügend mit den Werten des Monobenzoates überein.

0,1532 gr Subst. gaben 0,4191 gr CO_2 und 0,1229 gr H_2O
0,1730 gr Subst. gaben 0,4738 gr CO_2 und 0,1377 gr H_2O
0,1463 gr Subst. gaben 0,4001 gr CO_2 und 0,1167 gr H_2O
$C_{18}H_{26}O_3$. Ber. C 74,44 H 9,03%
Gef. „ 74,63; 74,72; 74,61 „ 8,98; 8,91; 8,93%

Oxydation des Camphol-glykols.

6 gr Camphol-glykol werden im Reagensrohr mit 20 cm³ Salpetersäure (d = 1,36) vorsichtig erwärmt bis zur beginnenden, etwas trägen Reaktion. Man lässt bis zum Erkalten stehen, verdünnt dann mit Wasser, neutralisiert vorsichtig mit Sodalösung und nimmt das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Waschen und Trocknen wird der Äther verdunstet und der flüssig bleibende Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 9 mm Druck gehen von 122—126° 4 gr und von 126—148° 1,5 gr über. Der letzte Tropfen erstarrte. Die erste Fraktion wurde ein zweites Mal destilliert und sott dann unter 9 mm Druck bei 122,5—124°. Sie wurde zur Identifizierung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Pyridin verestert, hierauf mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und das dabei ausgeschiedene, rot gefärbte Produkt zweimal aus

Alkohol umkrystallisiert. Smp. 82°. Eine Mischprobe mit reinem Benzoylester des Campholcarbinols zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung. Es ist also bloss die eine und zwar die sekundäre Alkoholgruppe zur Ketogruppe oxydiert worden.

Eine grosse Reihe von Versuchen wurde angestellt, um aus dem Glykol Wasser abzuspalten: Erhitzen mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration, mit sirupöser Phosphorsäure, Essigsäure-anhydrid, Ameisensäure und Zinkchlorid. Entweder wurde keine Einwirkung festgestellt, oder es entstand das Acetat, oder das Glykol wurde unter Verkohlung zerstört.

Optische Untersuchung der Ester des Camphol-carbinols.

Camphol-carbinol. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OH$

Das Camphol-carbinol wurde zuerst von *Jantsch*[1]) dargestellt und von ihm auch optisch untersucht. Die neueren Konstanten wurden von *Akermann*[2]) berechnet und zusammengestellt.

Acetylester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3$

Dargestellt von *Fehlmann*[3]).

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,32	22,04	25,96	33,66
d_4^{20} = 0,9433 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	36,72	46,72	55,04	71,36

Propionsäure-ester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Dargestellt von *Fehlmann*[3]).

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,26	21,77	25,65	33,17
d_4^{20} = 0,9341 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	36,94	46,60	54,91	71,02

n. Buttersäure-ester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$

Da dieser Ester bisher nicht dargestellt wurde und er für die Ergänzung der Reihe der Camphol-carbinolester, besonders hinsichtlich ihrer optischen Untersuchung, nötig war, wurde er von uns nach der Pyridinmethode hergestellt. Aus 8 gr Camphol-carbinol, 5,5 gr n. Buttersäurechlorid, in 7 gr Pyridin verestert, erhielten wir, nach einem Vorlauf von 3,5 gr, ein farbloses, leicht bewegliches, dem Camphol-carbinol ähnlich riechendes Öl, das nach zweimaligem Destillieren bei 128,5 –129° unter 11 mm Druck überging. Ausbeute 5 gr. In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1650 gr Subst. gaben 0,4489 gr CO_2 und 0,1712 gr H_2O
0,1322 gr Subst. gaben 0,3603 gr CO_2 und 0,1373 gr H_2O
$C_{14}H_{26}O_2$ Ber. C 74,28 H 11,58%
Gef. „ 74,22; 74,35 „ 11,64; 11,62%

[1]) *Jantsch*, Diss. Basel 1917.
[2]) *Akermann*, A. **420**, 30 (1919).
[3]) A. a. O. S. 85.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	15,94	20,09	23,68	30,66
d_4^{20} = 0,9280 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,73	45,04	53,08	68,75

Benzoesäure-ester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_5$

Dargestellt und polarisiert von *Jantsch*[1]). Die Konstanten λ_0^2 und P. R. D. wurden von uns berechnet.

Phenylessigester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Dargestellt von *Fehlmann*[2]). Er wurde zwecks Reinigung noch im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen destilliert, Sdp. 108°, Sdp. 12 mm, 191°.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	14,59	18,39	21,70	28,15
d_4^{20} = 1.0042 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	29,06	36,62	43,22	56,07

Hydrozimtester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Dargestellt von *Fehlmann*[2]). Sdp. 12 mm, 206°, Sdp. im Hochvakuum 116°.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	13,39	16,89	19,92	25,81
d_4^{20} = 0,9988 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	26,80	33,81	39,89	51,69

Zimtester. $C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$

Dargestellt von *Fehlmann*[3]). Sdp. 12 mm, 210°, Sdp. 0,25 mm 148°, Sdp. im Hochvakuum 123°.

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	16,48	20,97	24,94	33 01
d_4^{20} = 1,0167 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	32,43	41,25	49,06	64,93

Oxymethylen-camphol-methyl-keton.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH = CH \cdot OH$

Dieser Körper ist schon von *Fehlmann*[4]) dargestellt worden, doch haben wir neuerdings das Verfahren etwas verbessern können, indem

[1]) *Jantsch*, Diss. Basel 1917.
[2]) *Fehlmann*, a. a. O.
[3]) *Fehlmann*, a. a. O., S. 85.
[4]) *Fehlmann*, a. a. O., S. 96.

wir zu einer Mischung von 100 gr Camphol-methyl-keton, 300 cm³ abs. Äthers und 60 gr weissen, trockenen, alkoholfreien Natriumäthylats, unter starkem Rühren und Kühlen mit Eis, langsam 100 gr Isoamylformiat zutropfen liessen, nachher das Eis entfernten und 4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur rührten. Dann liess man nicht mehr länger stehen, sondern arbeitete nach der früher angegebenen Methode die Oxymethylenverbindung heraus. Ausbeute 78 gr reines Produkt, Sdp. 10 mm 118°, Sdp. 11 mm 120°, Sdp. 12 mm 122°. Dieselbe Substanz wurde auch unter Verwendung von Natriumamid dargestellt, doch waren die Ausbeuten nicht so gut, wie bei der Anwendung von Natriumäthylat, sie betrugen bloss 40% der Theorie, währenddem sie dort bis zu 65 und 70% anstiegen.

0,1725 gr Subst. gaben 0,4639 gr CO_2 und 0,1575 gr H_2O
0,1439 gr Subst. gaben 0,3874 gr CO_2 und 0,1330 gr H_2O
0,1498 gr Subst. gaben 0,4033 gr CO_2 und 0,1376 gr H_2O

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,42 H 10,27%
Gef. „ 73,36; 73,45; 73,45 „ 10,22; 10,34; 10,28%

Polarisation.

		C'	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	23,89	29,77	34,67	43,54
d_4^{20} = 0,9946 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	48,03	59,85	69,72	87,56

Das Kupfersalz[1]) ist bereits früher beschrieben worden. Das Ferrisalz, ziegelrote, körnige Krystalle, erhält man, wenn man eine alkoholische Lösung der Oxymethylenverbindung mit überschüssiger Ferrichloridlösung versetzt. Das Nickelsalz konnte häufig erhalten werden, wenn die bei der Darstellung des Alkohols (siehe unten) erhaltene grüne Lösung eingeengt wurde. Es krystallisierte dann in hellgrünen, winzigen Nädelchen. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Pyridin.

Benzoylester des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH = CH \cdot OOC \cdot C_6H_5$

7 gr Benzoylchlorid werden in 8 gr Pyridin gegossen, wobei starke Erwärmung eintritt. Beim Abkühlen scheidet sich ein grosser Teil der Additionsverbindung aus. Diese wird so gut wie möglich zerkleinert und mit 5 gr Pyridin zu einem Brei zerrieben, zu dem man unter fortwährendem Rühren tropfenweise 10,8 gr Oxymethylen-keton gibt. Es tritt schwache Erwärmung ein. Zuletzt wird durch Eintauchen in warmes Wasser die Temperatur während 3 Stunden auf 40° gehalten. Höheres Erwärmen bewirkt Zersetzung und Dunkelfärbung des gebildeten Esters. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, säuert unter Eiskühlung an, nimmt in Äther auf, wäscht wiederholt mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser und trocknet mit geglühtem Natriumsulfat. Wenn der Äther abdestilliert ist, bleibt ein rötliches Öl zurück, das beim Abkühlen und Reiben zu einem Krystallkuchen erstarrt. Zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Benzoylester als weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 65°, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

[1]) *Fehlmann*, a. a. O., S. 96.

0,1595 gr Subst. gaben 0,4444 gr CO_2 und 0,1189 gr H_2O
0,1427 gr Subst. gaben 0,3969 gr CO_2 und 0,1020 gr H_2O

$C_{19}H_{24}O_3$ Ber. C 75,96 H 8,06%
Gef. „ 76,01; 75,88 „ 8,34; 8,00%

Der Benzoylester ist nicht beständig. Schon nach 4 Monaten beginnt er, sich zu zersetzen, indem er verschmiert. Nach ca. einem Jahr wuchsen aus der Schmiere lange Nadeln, sie erwiesen sich als Benzoësäure. Der Rest des Zersetzungsproduktes blieb schmierig, klebrig, war stark gelb gefärbt; mit methylalkoholischem Kali erwärmt, wurde er fest und zeigte sich identisch mit dem in der Folge beschriebenen Tricamphoyl-benzol.

Hydrozimtsäure-ester des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

Der Körper, der genau so, wie das Benzoylderivat dargestellt wurde, bildet ein schwach gelbes, aromatisch riechendes Öl vom Sdp. 10 mm 216—218°.

0,2172 gr Subst. gaben 0,6111 gr CO_2 und 0,1683 gr H_2O

$C_{21}H_{28}O_3$ Ber. C 76,79 H 8,59%
Gef. „ 76,76 „ 8,67%

Auch der Hydrozimtester erleidet beim langen Stehen merkliche Zersetzung, indem er sich stark orange färbt. Ein fünf Monate altes Präparat, das ursprünglich genau bei 216—218° überging, sott nach dieser Zeit von 160° (Sdp. der Hydrozimtsäure) bis 218°.

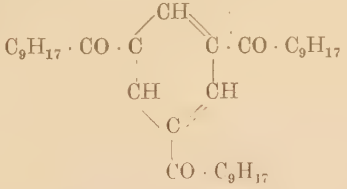
p-Toluidinderivat des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

Eine konzentrierte, wässrige Lösung des Natriumsalzes der Oxymethylenverbindung wird mit der äquivalenten Menge einer gesättigten, wässrigen Lösung von p-Toluidin-chlorhydrat unter Umrühren versetzt und der entstandene gelbe Niederschlag filtriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Smp. 80° unter Zersetzung.

0,3372 gr Subst. gaben 14,4 cm^3 N_2 (13°, 735 mm)
$C_{19}H_{27}ON$ Ber. N 4,91% · Gef. N 4,86%

Tricamphoyl-benzol,



Dieser Körper entsteht jedesmal in einer Ausbeute von ungefähr 10% bei der Synthese der Oxymethylenverbindung. Da er in Alkohol unlöslich ist, bleibt er zusammen mit unverbrauchtem Keton und dem Amylalkohol im Äther. Werden dann Alkohol und Keton durch Destillation entfernt, so bleibt eine orangegelbe, halbfeste, harzige Masse zurück. Man löst sie in Methylalkohol und erwärmt nach Zugabe von etwas Natronlauge auf dem Wasserbade. Dabei scheidet sich bald ein dunkelroter, flockiger Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Trocknen zuerst aus Benzin, dann aus Alkohol umkrystal-

lisiert wird. Man erhält ihn aus Benzin in gelben, noch nicht ganz reinen Prismen, aus Alkohol in weissen, federförmig gefächerten Nadeln, leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und Essigester, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzin. Smp. 136°.

0,1490 gr Subst. gaben 0,4415 gr CO_2 und 0,1353 gr H_2O
0,1643 gr Subst. gaben 0,4874 gr CO_2 und 0,1483 gr H_2O

$C_{36}H_{54}O_3$ Ber. C 80,84 H 10,18%
Gef. „ 80,82; 80,93 „ 10,16; 10,10%

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch).

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Mol. Gew. Gef.	K
Benzol 11,48 gr .	0,1852 gr	0,151°	547,0	5120
Benzol 10,98 gr .	0,2569 gr	0,231°	518,6	5120
Benzol 11,23 gr .	0,2112 gr	0,183°	526,2	5120

$C_{36}H_{54}O_3$ Ber. 534,61

Obgleich der endgültige Beweis für die Konstitution dieses Körpers noch aussteht, so darf doch mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass er die von uns angenommene Formel besitzt. Seine Entstehung wäre dann analog zu deuten, wie aus Oxymethylen-acetophenon z. B. Tribenzoyl-benzol sich bildet.

Die leichte Bildung dieses Benzolderivates ist auch der Grund, weswegen das Oxymethylen-keton niemals vollständig in Alkali löslich ist. Als eine ätherische Lösung des Oxymethylenkörpers mit trockenem Kaliumcarbonat versetzt wurde, erwärmte sich der Äther bis zum Sieden und es zeigte sich, dass 40% der Theorie an dem neuen Kondensationsprodukt entstanden waren. Ein Semicarbazon oder Phenylhydrazon konnte bis jetzt mit dem Körper nicht erhalten werden.

Camphoyl-äthyl-alkohol (Campholacyl-carbinol).

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

Die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-camphol-methyl-ketons mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, ist schon von *Fehlmann*[1]) ausführlich beschrieben worden. Hinzuzufügen wäre nur noch, dass man bei der Aufarbeitung des Reduktionsproduktes sehr gründlich, wenigstens drei bis viermal mit verdünnter Natronlauge ausschütteln muss, um die letzten Reste der nichthydrierten Oxmethylenverbindung zu entfernen. Die Hydrierung verläuft fast quantitativ.

Camphoyl-äthyl-alkohol ist ein dickliches, farbloses Öl von sehr schwachem Geruche, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Er lässt sich leicht verestern, doch sind die meisten seiner Ester nicht destillierbar. Ihre Verseifung gestaltet sich sehr schwierig infolge der leichten Bildung einer polymeren Methylenverbindung, weshalb auch der Alkohol selbst gegen wasserabspaltende Mittel sehr empfindlich ist. Um den Alkohol vollkommen rein zu er-

[1]) *Fehlmann*, a. a. O. S. 96.

halten, wurde er in die Calciumchloridverbindung übergeführt, indem er mit dem gleichen Gewichte fein gepulverten Calciumchlorids verrieben und durchgeknetet wurde, bis alles zu einer harten Masse erstarrt war. Nach zweistündigem Stehen wurde unter trockenem Benzol pulverisiert, dann abgenutscht, mehrere Male mit Benzol nachgewaschen und mit Wasser zersetzt. Der Alkohol destilliert alsdann konstant bei 143° unter 12 mm Druck.

0,2561 gr Subst. gaben 0,6836 gr CO_2 und 0,2556 gr H_2O
0,2225 gr Subst. gaben 0,5933 gr CO_2 und 0,2237 gr H_2O
0,2089 gr Subst. gaben 0,5573 gr CO_2 und 0,2078 gr H_2O
$C_{12}H_{22}O_2$ Ber. C 72,67 H 11,19%
Gef. „ 72,82; 72,75; 72,78 „ 11,17; 11,25; 11,13%

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	21,33	26,40	30,57	37,92
d_4^{20} = 0,9974 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	42,76	52,94	61,29	76,03

Phenylthio-urethan. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. 7 gr Camphoyl-äthyl-alkohol und 7 gr Phenyl-senföl wurden im zugeschmolzenen Rohr 16 Stunden auf 130—140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das dickflüssige, orangegelbe Öl mit Benzol versetzt, worauf Trübung eintrat. Durch tüchtiges Reiben mit dem Glasstab konnte ein krystallines Pulver erhalten werden, das aus Alkohol umgelöst, in gelblichen Blättchen vom Smp. 154° krystallisierte.

0,3125 gr Subst. gaben 11,77 cm³ N_2 (14°, 745 mm)
$C_{19}H_{27}O_2NS$ Ber. N 4,20% Gef. N 4,32%

Ester des Camphoyl-äthyl-alkohols.

Auch die Ester des Camphoyl-äthyl-alkohols wurden ausschliesslich in Pyridin dargestellt durch Lösen von 1 Mol. Alkohol in 1,2—2 Mol. Pyridin, Zutropfen von 1 Mol. Säurechlorid, 2—4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade und Zersetzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure.

Acetylester. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_3$. 10 gr Camphoyl-äthyl-alkohol, 6 gr Pyridin und 4 gr Acetyl-chlorid. Farbloses, sehr schwach riechendes Öl. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser. Sdp. 12 mm 159°.

0,2277 gr Subst. gaben 0,5817 gr CO_2 und 0,2018 gr H_2O
$C_{14}H_{24}O_3$ Ber. C 69,96 H 10,07%
Gef. „ 69,84 „ 9,92%

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,71	21,90	25,79	31,30
d_4^{20} = 1,0103 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	35,05	43,35	51,05	61,96

Propionsäure-ester. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_2H_5$. Aus 10 gr β-Keton-alkohol und 6,5 gr Propionylchlorid in 7 gr Pyridin dargestellt. Der Ester ist nur im Hoch-

vakuum ohne Zersetzung destillierbar. Unter 12 mm Druck findet schon bei 140° Ölbadtemperatur starke Zersetzung statt, unter reichlicher Abspaltung von Propionsäure. Sdp. im Hochvakuum beim Erlöschen der Kathodenstrahlen 93—94°. Farbloses, fast geruchloses Öl, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser.

0,1070 gr Subst. gaben 0,2774 gr CO_2 und 0,0993 gr H_2O
0,1503 gr Subst. gaben 0,3899 gr CO_2 und 0,1382 gr H_2O

$C_{15}H_{26}O_3$ Ber. C 70,82 H 10,31%
Gef. „ 70,73; 70,77 „ 10,38; 10,29%

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	17,19	21,26	24,61	30,53
d_4^{20} = 1,0006 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	34,36	42,48	49,18	61,02

n. Buttersäure-ester. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. 10 gr Camphoyl-äthyl-alkohol, 7,5 gr n. Buttersäurechlorid und 8,5 gr Pyridin. Nur im Hochvakuum destillierbar. Sdp. beim Erlöschen der Kathodenstrahlen 104—106°. Sehr schwach riechendes, farbloses Öl, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Buttersäure.

0,1785 gr Subst. gaben 0,4685 gr CO_2 und 0,1657 gr H_2O
0,1213 gr Subst. gaben 0,3180 gr CO_2 und 0,1136 gr H_2O
0,1485 gr Subst. gaben 0,3903 gr CO_2 und 0,1400 gr H_2O

$C_{16}H_{28}O_3$ Ber. C 71,59 H 10,52%
Gef. „ 71,60; 71,52; 71,70 „ 10,39; 10,48; 10,55%

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	16,21	20,09	23,27	28,87
d_4^{20} = 0,9886 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	32,78	40,64	47,07	58,41

Benzoesäure-ester. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_5$. 10 gr Camphoyl-äthyl-alkohol, 7 gr Benzoylchlorid und 6 gr Pyridin. Der rohe Ester stellt ein dunkelgelbes Öl dar, das in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Er wird im Kältegemisch nicht fest und lässt sich auch im Hochvakuum nicht ohne gänzliche Zersetzung destillieren. Bei 12 mm Druck ging von 125—150° ein in weissen Nadeln krystallisierender Körper (Benzoësäure) neben einem farblosen, leicht beweglichen Öl über, das nach dem Entfernen der Benzoësäure wiederum von 125—150° ohne Anhalt destillierte und Analysenwerte ergab, die mit denen der noch zu beschreibenden Methylenverbindung übereinstimmten. Der Kolbenrückstand war eine orangefarbene, feste, glasigharte Masse, die sich leicht in Äther löste und durch Alkohol als weisses, amorphes Pulver vom Smp. über 270° ausgefüllt wurde. Es ist identisch mit der später zu beschreibenden hochmolekularen, polymeren Methylenverbindung. Eine Reindarstellung des Esters war unmöglich.

p-Nitro-benzoylester. $C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OOC \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Der p-Nitro-benzoylester ist von den untersuchten Estern der einzige feste und ausserdem der beständigste. Er wurde dargestellt aus 10 gr Alkohol und 9,3 gr p-Nitro-benzoylchlorid in 6 gr Pyridin. Nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes fällt der rohe Ester als fester Körper aus. Er wird gründlich gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystalli-

siert; weisse, glänzende Blättchen, vom Smp. 51°, in den organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

0,1432 gr Subst. gaben 0,3454 gr CO_2 und 0,0934 gr H_2O
0,3267 gr Subst. gaben 11,7 cm³ N_2 (12,5°, 736 mm)
$C_{19}H_{25}O_5N$ Ber. C 65,68 H 7,26 N 4,03%
Gef. „ 65,80 „ 7,30 „ 4,087%

Camphoyl-äthyl-bromid.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$

Die Versuche, den Alkohol unter Verwendung von Phosphortribromid in den Bromwasserstoffsäure-ester zu verwandeln, gaben schlechte Ausbeuten, deshalb arbeiteten wir folgendermassen: 10 gr Camphoyl-äthyl-alkohol werden mit 30 cm³ kalt gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr 4 Stunden im siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Erkalten wird der aus einer roten Flüssigkeit bestehende Rohrinhalt auf Eis gegossen, wobei sich das Bromid als rosarotes schweres Öl absetzt. Es wird in Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung und Wasser mehrere Male gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird unter vermindertem Druck destilliert, die gesamte Menge geht unter 9 mm von 127—135° über. Durch zweimalige sorgfältige Fraktionierung wurden daraus 10 gr (= 76%) reines Bromid vom Sdp. 9 mm 130—131° gewonnen.

0,2513 gr Subst. gaben 0,1803 gr AgBr
0,1386 gr Subst. gaben 0,0992 gr AgBr
$C_{12}H_{21}OBr$ Ber. Br 30,60%
Gef. „ 30,53; 30,46%

Polarisation.

		C	D	E_{Hg}	F
Rohr = 0,5 dm .	α_λ	24,01	29,97	34,91	43,87
d_4^{20} = 1,2042 . .	$[\alpha]_\lambda^{20}$	39,87	49,77	57,98	72,86

Versuche zur Darstellung einer Methylenverbindung.

$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH{=}CH_2$ und $[C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH{=}CH_2]_x$

Um diese Methylenverbindung zu erhalten, ist eine grosse Reihe von Versuchen von uns angestellt worden, wobei wir entweder ausgingen vom Camphoyl-äthyl-alkohol oder vom Camphoyl-äthyl-bromid und schliesslich von den Estern des Camphoyl-äthyl-alkohols. Aber in keinem Falle gelang es, die reine monomolekulare Verbindung zu erhalten; es ergaben sich stets hochmolekulare Körper.

Erwärmen mit 75-proz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur, ein Verfahren, welches beim Camphyl-carbinol[1]) erfolgreich war, führte hier insofern auch zum Ziele, als beim Erwärmen von 5 gr Alkohol mit 20 cm³ 75-proz. Schwefelsäure unter Orange-

[1]) *Kussmaul*, Diss. Basel **1920**, 25.

färbung Lösung stattfand, wobei sich allmählich ein schweres, dunkelrotes Öl abschied. Dann goss man auf Eis und nahm in Äther auf. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine dunkelrote, spröde, kolophoniumartige Masse. Aus einer Lösung in Äther konnte der Körper mit Alkohol als weisses, amorphes Pulver ausgefällt werden, dessen Smp. über 250° lag.

0,1612 gr Subst. gaben 0,4683 gr CO_2 und 0,1600 gr H_2O
0,1724 gr Subst. gaben 0,5008 gr CO_2 und 0,1699 gr H_2O

$[C_{12}H_{20}O]x$ Ber. C 79,94 H 11,18%
Gef. „ 79,25; 79,25 „ 11,11; 11,03%

Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch).

$$[C_9H_{17}—CO—CH=CH_2]x = [180]x$$

gr Benzol	gr Subst.	Sdp.-erhöh.	K	Ber. M = 720.... x = 4 Gef. M	Gef. x
10,85	0,2014	0,057	2570	837	4—5
10,52	0,2179	0,049	2570	1086	6
11,36	0,1982	0,056	2570	800	4—5
11,48	0,2223	0,050	2570	995	5—6
10,91	0,2151	0,044	2570	1152	6—7

Analyse und besonders die Molekulargewichtsbestimmung zeigen, dass eine polymere Form der gesuchten Methylenverbindung vorlag, deren Molekulargewicht das 4—7fache der monomeren Form betrug. Eigentümlich ist das Verhalten des Körpers gegen Benzol. Beim Erwärmen durchdringt das Lösungsmittel bald den ganzen Körper und macht ihn durchscheinend; zugleich aber wird er schmierig und klebrig, haftet an den Wandungen des Gefässes fest und geht jetzt nur noch bei längerem Kochen in Lösung. Die erkaltete benzolische Lösung ist dickflüssig und scheidet den Körper nicht aus. Lässt man das Lösungsmittel verdunsten, so wird die Lösung immer dickflüssiger, und schliesslich hinterbleibt die Substanz als glasige, durchsichtige, harte, spröde Masse.

Mischt man den Camphoyl-äthyl-alkohol mit 75-proz. Schwefelsäure und lässt ihn bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man, neben viel Rückstand von polymerer Methylenverbindung, ein Destillationsprodukt von 115—140° unter 9 mm Druck. — Dasselbe, nur mit weniger polymerer Methylenverbindung, erhält man mit 60-proz. Schwefelsäure. — 40-proz. Säure wirkt in der Kälte auf Camphoyl-äthyl-alkohol nicht ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber tritt schon nach einer halben Stunde Orangefärbung und Ausscheidung eines dunkelroten Öles ein. Resultat: Viel polymere Methylenverbindung neben Destillat 115—140°. — Sirupöse Phosphorsäure wirkt in der Kälte auf den Camphoyl-äthyl-alkohol gar nicht ein. Beim Erwärmen findet bald Lösung statt und hierauf Ausscheidung eines dunkelroten Öles. Es bildet sich nur die polymerisierte Methylenverbindung. — Methylalkoholisches Kali wirkt ähnlich wie Schwefelsäure. Konzentrierte Lösungen bewirken Bildung von viel polymerer Methylenverbindung, während verdünntere Lösungen hauptsächlich die Fraktion 115—140° liefern.

Um das Destillat 115—140° näher zu untersuchen, wurden aus 20 gr desselben unter 9 mm Druck folgende Fraktionen eliminiert: 115—120° 1,4 gr, 120—130° 4 gr, 130—140° 14 gr. Fraktion 1 war sichtlich dickflüssiger als Fraktion 3 und roch stärker terpenartig als die beiden übrigen.

Fraktion 1

0,2596 gr Subst. gaben 0,7154 gr CO_2 und 0,2592 gr H_2O
0,1861 gr Subst. gaben 0,5112 gr CO_2 und 0,1856 gr H_2O
0,2240 gr Subst. gaben 0,6186 gr CO_2 und 0,2243 gr H_2O
$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,94 H 11,18%
$C_{12}H_{22}O_2$ Ber. „ 72,67 „ 11,19%
Gef. „ 75,18; 74,94; 75,34 „ 11,17; 11,16; 11,20%

Fraktion 2

0,1834 gr Subst. gaben 0,4994 gr CO_2 und 0,1875 gr H_2O
0,1988 gr Subst. gaben 0,5407 gr CO_2 und 0,1990 gr H_2O
$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,94 H 11,18%
$C_{12}H_{22}O_2$ Ber. „ 72,67 „ 11,19%
Gef. „ 74,29; 74,20 „ 11,44; 11,21%

Fraktion 3

0,2202 gr Subst. gaben 0,5876 gr CO_2 und 0,2263 gr H_2O
0,3080 gr Subst. gaben 0,8215 gr CO_2 und 0,3107 gr H_2O
$C_{12}H_{20}O$ Ber. C 79,94 H 11,18%
$C_{12}H_{22}O_2$ Ber. „ 72,67 „ 11,19%
Gef. „ 72,80; 72,77 „ 11,50; 11,29%

Zunächst zeigen die Analysen, dass Fraktion 3 aus fast reinem Camphoyl-äthyl-alkohol besteht, während die Werte der Fraktion 2 und 1 sich langsam denen der Methylenverbindung nähern. Durch Interpolation kann leicht berechnet werden, dass Fraktion 1: 34%, Fraktion 2: 22% und Fraktion 3: 1,6% an Methylenverbindung enthalten müssen. Hieraus wiederum lässt sich die Menge der Methylenverbindung, die in 20 gr Destillat 115—140° enthalten ist, mit 1,580 gr berechnen. Auf Fraktion 1 würden 0,476 gr, auf Fraktion 2 0,880 gr und auf Fraktion 3 0,224 gr Methylenverbindung entfallen. Das Destillat 115—140° stellt somit eine 7,9-proz. Lösung der Methylenverbindung in Camphoyl-äthyl-alkohol dar, denn, dass die zweite Komponente des Flüssigkeitsgemisches aus diesem bestand, wurde ausser durch die Analysen auch chemisch nachgewiesen, durch Überführen in den p-Nitro-benzoylester, welcher sich aus den Fraktionen 2 und 3 in reichlichem Masse bildete und mit dem reinen Ester vollständig übereinstimmte.

Die Unbeständigkeit des Camphoyl-äthyl-alkohols gegenüber Säuren und Alkalien ist auch die Ursache der Erscheinung, dass beim Verseifen seiner Ester niemals der reine Alkohol, sondern stets Gemenge des Alkohols und der Methylenverbindung in ihrer polymeren Form erhalten werden.

Das Camphoyl-äthyl-bromid erwies sich gegenüber alkoholischem Kali ziemlich beständig. Auch bei langem Kochen mit diesem Reagens gelang es niemals, eine vollkommen bromfreie Substanz zu erhalten. Die besten Resultate wurden beim Kochen mit Anilin erhalten, wobei sich ziemlich grosse Mengen der polymeren, weissen Methylenverbindung ergaben.

Die optische Untersuchung der Rotationsdispersion (vgl. nachstehende Tabelle) ergab für die Ester des Camphol-carbinols, des Camphoyl-carbinols und des Camphoyl-äthyl-alkoholes im allgemeinen normale Verhältnisse, nur wenige Ester zeigen Anomalien, die aber nie von bedeutender Art sind. Die spezifischen Drehungen der Ester des Camphol-carbinols sind alle kleiner als die des Alkohols selbst, ferner zeigt sich hier wieder die so oft schon aufgefundene Tatsache[1]), dass bei längeren Ketten die rein aliphatischen Ester immer stärker drehen, als die mit einer Phenylgruppe am Ende der Kette;

[1]) A. **369**, 365 (1909); **395**, 128 (1913); **409**, 345 (1915); Helv. **8**, 857 (1925).

No.	Formel	$[\alpha]_D^{20}$	Mol.Gew.	$[M]_D$	λ_0^2	λ_α	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_c}$	P. R. D.
	I. Reihe des Camphol-carbinols.							
			Mittelwerte:		**0,02780**	**679,1**	**1,933**	**113,0**
1.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot OH$[1]	67,18	156,21	104,9	0,02700	683,9	1,93	112,4
2.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	46,72	198,24	92,6	0,02893	672,3	1,943	114,4
3.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	46,60	212,26	98,9	0,02524	682,4	1,922	108,4
4.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	45,04	226,28	101,9	0,02572	682,2	1,924	109,4
5.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$[1]	47,81	260,28	124,4	0,03305	670,8	1,955	122,0
6.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	36,62	274,30	100,5	0,02705	681,3	1,929	112,0
7.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	33,81	288,32	97,5	0,02742	680,9	1,928	112,8
8.	$C_9H_{17} \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$	41,25	286,31	118,1	*0,04198*	*658,9*	*2,002*	*135,0*
	II. Reihe des Camphoyl-carbinols.							
			Mittelwerte:		**0,01434**	**699,1**	**1,875**	**83,24**
1.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$	87,16	184,22	160,6	*0,03101*	*675,2*	*1,947*	*118,90*
2.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	63,28	226,25	143,2	0,01743	697,3	1,887	92,06
3.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	62,28	240,26	149,6	0,01669	698,2	1,883	90,19
4.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	58,32	254,29	148,3	0,01527	697,9	1,879	86,25
5.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$[1]	38,33	288,28	110,5	*−0,02249*	*747,6*	*1,753*	—,—
6.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	49,90	302,31	150,8	0,01477	702,1	1,873	85,34
7.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	45,27	316,32	143,2	0,01016	706,7	1,858	71,22
8.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$[1]	43,92	316,32	138,9	0,01154	692,7	1,879	74,40
	III. Reihe des Camphoyl-äthyl-alkohols.							
			Mittelwerte:		**−0,0129**	**742,1**	**1,778**	
1.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot OH$	59,85	196,22	117,4	0,000567	720,6	1,823	17,16
2.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	52,94	198,24	104,9	−0,01310	742,3	1,778	—,—
3.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	43,35	240,26	104,2	*−0,00795*	*760,7*	*1,768*	—,—
4.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	42,48	254,29	108,0	−0,01361	744,6	1,776	—,—
5.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	40,64	268,30	109,05	−0,01210	739,5	1,782	—,—
	IV. Camphol-glykol und Bromide.							
1.	$C_9H_{17} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$[1]	47,60	186,24	88,7	−0,00254	742,1	1,810	—,—
2.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$[1]	63,77	247,13	157,6	0,05343	642,3	2,067	148,5
3.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH \cdot Br_2$[1]	73,75	326,04	240,4	0,08221	603,8	2,266	173,1
4.	$C_9H_{17} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$	49,77	261,15	130,0	0,00148	717,5	1,823	27,61

[1]) 10-proz. Benzollösung.

diese letztere verliert, wenn sie sich vom asymmetrischen Komplex entfernt, sehr rasch ihre Wirksamkeit. Die Rotationsdispersion dieser Ester ist normal, nur der Zimtsäure-ester zeigt eine kleine, wahrscheinlich „relative" Anomalie.

Ganz ähnlich liegen die Dinge bei den Estern des Camphoylcarbinols, wir sehen hier die viel stärkere Drehung des Alkohols selbst, ferner drehen auch hier die Ester der Phenylessigsäure und der Hydrozimtsäure deutlich schwächer als die ihnen entsprechenden Ester der Propion- und der Buttersäure. Die Bestimmung der Rotationsdispersion ergab für den Alkohol selbst Zahlen, welche stark von denen der Ester abweichen, wofür wir noch keine Erklärung haben. Der Benzoylester allein besitzt eine Anomalie mit negativem λ_0^2, allerdings wurde er in Benzollösung polarisiert, aber der ebenfalls in Benzol untersuchte Hydrozimtsäure-ester zeigt eine solche Anomalie nicht. Der Benzoylester zeigt in der Tat eine, wenn auch nicht sehr bedeutende komplexe Anomalie, das Gleiche gilt auch für den Acetylester des Camphoyl-äthyl-alkoholes.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

CURRICULUM VITAE

Ich, Jean Jacques Perret, wurde am 6. Mai 1896 in Basel geboren, als Sohn des Charles Perret († 6. März 1919) Chemisch-Arbeiter von La Sagne (Kt. Neuenburg) und der Elise geb. Fankhauser.

Ich besuchte in Basel die Primarschule, dann die untere und die obere Realschule und erwarb an der letzteren im Herbst 1916 das Reifezeugnis. Nachher widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel unterbrochen durch längeren Militärdienst und den Folgen einer schweren Grippe. Nachdem ich den Winter 1916/17 vollständig im Militärdienst verbrachte, begann ich im Frühjahr 1917 das Studium an der anorganischen Abteilung (Prof. Dr. F. Fichter) und bestand im Januar 1919 das erste Vorexamen. Dann trat ich in die organische Abteilung (Prof. Dr. H. Rupe) über, wurde im Winter 1919/20 Vorlesungsassistent und musste leider Anfangs Februar 1920 das Studium infolge Krankheit (Grippe) unterbrechen. Nach der Wiederaufnahme im Winter 1920/21 bestand ich im Dezember 1920 das zweite Vorexamen. Die vorliegende Arbeit begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. H. Rupe im April 1921, musste den ersten Teil der Aussichtslosigkeit wegen im April 1922 aufgeben und begann sodann den zweiten Teil welchen ich im Herbst 1924 abschloss.

Vom November 1920 bis April 1922 war ich zweiter, von da an erster Lehrassitent im organischen Laboratorium.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Docenten: Bernoulli, Faust, Fichter, Hagenbach, Joël, Kreis, Reinhard, Ruggli, Rupe und Schmidt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren meinen wärmsten Dank auszusprechen, insbesondere Herrn Prof. Dr. H. Rupe für die mannigfachen Anregungen und Ratschläge und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen.